BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

der

α-NAPHTOL-β-MONOSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

MAX KNYRIM

AUS CASSEL.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Ad. Claus

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Von den 7 Monosulfonsäuren, welche sich vom α-Naphtol durch Ersatz je eines der sieben Naphtylwasserstoffatome durch eine Sulfongruppe theoretisch ableiten, sind bis jetzt nur zwei bekannt.

Die eine wurde im Jahre 1869 zuerst von L. Schaeffer [1]) durch Einwirkung von 2 Theilen englischer Schwefelsäure auf 1 Theil α-Naphtol dargestellt und später von Ad. Claus und Oehler [2]) des Nähern untersucht und als α-Naphtolparasulfonsäure definirt.

Die zweite wurde von H. Baum in Höchst dargestellt, und in einem Patentgesuch desselben die Darstellung und Trennung von der nebenbei entstehenden bekannten Sulfonsäure näher beschrieben. Nach der Angabe von H. Baum, wie sie mir aus dem Patentgesuch, als es im Reichspatentamt in Berlin auslag, bekannt geworden, werden 144 kg α-Naphtol in dem gleichen bis doppelten Gewicht Eisessig bei 100° C. gelöst und in diese Lösung bei 60° C. 100 kg rauchende Schwefelsäure (von 20% SO_3) oder 116,5 kg Schwefelsäurechlorhydrin oder 80 kg Schwefelsäureanhydrit eingetragen. Beim Eintragen soll die Temperatur unter 75° C. gehalten, sodann die Mischung 5—6 Stunden auf 50—60° C. erwärmt und hierauf in etwa die fünffache Menge Wasser gegossen werden. Die gebildete Sulfonsäure sowohl, wie

[1]) Ann. 152, 295.

[2]) Freib. Diss. 1881 u. Berl. B. 1882, 312.

die überschüssige Schwefelsäure verwandelt Baum durch kohlensaures Baryum, nachdem er die Essigsäure abdestillirt hat, in das Baryumsalz. Das Baryumsalz der neuen α-Naphtolmonosulfonsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, während das der Schaeffer'schen α-Naphtolmonosulfonsäure fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich ist.

H. Baum hat aus der neuen α-Naphtolmonosulfonsäure verschiedene Azofarben dargestellt, da dieselben jedoch weniger technisch verwendbar sind, als die aus den β-Naphtolsulfonsäuren dargestellten, so hat H. Baum sein Patentgesuch zurückgezogen, und die Fabrik in Höchst sich nicht weiter mit der Darstellung der neuen Sulfonsäure beschäftigt. Es interessirte mich nun Herr Prof. Wichelhaus in Berlin für diese neue α-Naphtolsulfonsäure und, nachdem mir Herr Baum auf eine Anfrage hatte mittheilen lassen, dass er auf ein weiteres Studium verzichte, so unternahm ich es, diese Naphtolsulfonsäure näher zu untersuchen.

Da mir die ausführliche Arbeit [1]) von H. Oehler über die Sulfonirung des α-Naphtols damals, als ich meine Arbeiten in Berlin begann, nicht zugänglich war, so versuchte auch ich, ganz wie Claus und Oehler, aus dem durch Sulfonirung des α-Naphtols nach Schaeffer erhaltenen Product etwa vorhandene isomere Salze zu trennen und zwar theils durch die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze in Wasser, theils durch fractionirtes Behandeln der Kaliumsalze mit Alkohol. Es stellte sich jedoch heraus, dass in voller Uebereinstimmung mit dem Befunde Oehler's stets nur eine einheitliche Sulfonsäure unter den von Schaeffer präcisirten Umständen entsteht.

Ich versuchte alsdann durch Veränderung der Temperatur beim Sulfoniren und der Mengenverhältnisse der

[1]) Dissertation Freiburg i. B. 1881.

Schwefelsäure zum Naphtol zu einer isomeren α-Naphtolsulfonsäure zu gelangen; allein ohne Erfolg, da schon bei 100° C. eine weitergehende Sulfonirung eintritt. Ich habe mich daher darauf beschränkt, nach der von Baum aufgefundenen Methode, bei niederer Temperatur, mit rauchender Schwefelsäure (von 20% SO_3), unter Verdünnung mit Eisessig zu arbeiten; fand jedoch, dass die Menge Schwefelsäure etwas vermehrt werden musste, da sonst immer unverändertes α-Naphtol zurück erhalten wurde; welches wohl darin seine Erklärung findet, dass bei den Versuchen, die von mir mit bei weitem kleineren Mengen ausgeführt wurden, als bei den Angaben von Baum, durch die Feuchtigkeit der Luft ein Theil der angewandten Schwefelsäure der Reaction entzogen wurde. Die sulfonirte Masse wurde in die siebenfache Menge Wasser gegossen, worauf das etwa unangegriffen gebliebene α-Naphtol sich ausscheidet, die überschüssige Schwefelsäure mit Bleiglätte abgestumpft und dann nach dem Abdampfen der Essigsäure die Sulfonsäure mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt.

Das Baryumsalz der neuen α-Naphtol-β sulfonsäure, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen mit einem Mol. Wasser. In heissem Alkohol ist es wenig löslich. Eine Analyse desselben ergab:

0,863 g Substanz verloren bei 100° C. 0,026 g H_2O.

Also für die Formel $(C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{SO_3}{\rangle}})_2Ba + H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
2,99% H_2O	3,01% H_2O.

0,581 g bei 100° C. getrocknete Substanz
gaben 0,2435 g $BaSO_4$,
entsprechend 0,13589 g Ba;

0,653 g gaben 0,4940 g $BaSO_4$,
entsprechend 0,0679 g S.

Also für das wasserfreie Salz

Berechnet:	Gefunden:
23,50% Ba	23,38% Ba
10,97 „ S	10,40 „ S.

Um zu untersuchen, in welcher Stellung sich die Sulfongruppe zu der Hydroxylgruppe befindet, hatte ich auf Anrathen des Herrn Prof. Wichelhaus Schmelzversuche des Kaliumsalzes der neuen α-Naphtol-β-sulfonsäure mit Alkalihydrat gemacht. Ich hoffte hierdurch ein Hydronaphtochinon zu erhalten: es trat auch bei 270° C. eine Reaction ein, das Reactionsproduct war jedoch neben unverändertem Kaliumsalz nur α-Naphtol. Zur Schmelze wurde sowohl Kali, wie Natron und auch ein Gemisch beider angewandt. Die Schmelze wurde bei den verschiedensten Temperaturen vorgenommen, auch wurde nach den Angaben für die Alizarindarstellung von Graebe, Liebermann und Perkin[1]) das Kaliumsalz mit 2 Theilen Kalihydrat, 1 Theil Natronhydrat und Wasser zu einem Brei angerührt, der unter wiederholtem Anfeuchten auf die verschiedensten Temperaturen erhitzt wurde; aber auch so war das Produkt stets unverändertes Salz und α-Naphtol. Das Reactionsprodukt wurde zumeist mit Wasser aufgenommen, in Säuren gelöst und nach dem Filtriren mit Alkalien wieder gefällt. Das α-Naphtol wurde durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen von dem unveränderten Kaliumsalz getrennt. Um noch sicherer zu beweisen, dass das Zersetzungsprodukt

---

[1]) Amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873.

α-Naphtol sei, wurde das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 46° C. dargestellt.

Da das erhaltene α-Naphtol einerseits ein Beweis dafür ist, dass eine Reaktion eingetreten war, das unveränderte Kaliumsalz andererseits ein Beweis dafür, dass die Reaction nicht zu weit geführt war, so gab ich es auf, auf diese Weise die Stellung der Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe zu ermitteln.

Als ich von der Universität Berlin, woselbst ich die im Vorstehenden kurz beschriebenen Versuche ausgeführt hatte, später nach der Universität Freiburg kam und Herrn Prof. Ad. Claus von denselben erzählte, hatte Herr Prof. Claus die Güte, mich zu veranlassen, die Arbeit weiterzuführen und namentlich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die neue Sulfonsäure zu studiren.

Die bei weitem grösste Menge des dabei angewandten α-Naphtols wurde mir durch die gütige Vermittlung des Herrn Prof. Ad. Claus von der Fabrik Meister, Lucius und Brüning zur Verfügung gestellt, und sei es mir an dieser Stelle gestattet, für diese Liebenswürdigkeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zunächst stellte ich noch einige Salze der α-Naphtol-β-sulfonsäure dar und fand, dass ebenso, wie durch Darstellung der Baryumsalze die Trennung der beiden α-Naphtolmonosulfonsäuren, auch durch Darstellung der Bleisalze dieselbe ausgeführt werden kann, da das Bleisalz der Schaeffer'schen Sulfonsäure in Wasser bei weitem leichter löslich ist. Das Bleisalz der α-Naphtol-β-sulfonsäure krystallisirt aus heissem Wasser ebenso wie das Baryumsalz in Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthalten.

Analyse:

1,5315 g Salz verloren bei 100° C. 0,0465 g H_2O,

also für die Formel $\left(C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Pb + H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
2,68% H_2O	3,03% H_2O

1,4850 g bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,6840 g $PbSO_4$, entsprechend 0,46714 g Pb,

also für das wasserfreie Salz

Berechnet:	Gefunden:
31,70% Pb	31,45% Pb.

Das Kaliumsalz der α-Naphtol-β-sulfonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in schönen braungelben Nadeln mit, wie es scheint, wechselndem Wassergehalt. Auch aus heissem Alkohol kann es in geringer Menge krystallisirt erhalten werden.

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst aus concentrirten Lösungen in weissen silberglänzenden Blättchen, welche sich an der Luft leicht bräunen. In heissem und kaltem Alkohol ist es fast in gleicher Menge löslich. Längere Zeit auf 100° C. erwärmt, verlor dasselbe nicht an Gewicht.

Analyse:

I. 0,3882 g Salz gaben 0,1182 g Na_2SO_4, entsprechend 0,038327 g Na.

II. 0,2312 g gaben 0,0702 g Na_2SO_4, entsprechend 0,02276 g Na;

für $C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{SO_2 . ONa}{}}$

berechnet:	gefunden:
10,18% Na	I. 9,89% II. 9,84% Na.

Die freie Säure, welche sich durch grosse Unbeständigkeit auszeichnet, so dass man sie nicht durch Ein-

dampfen der Lösungen erhalten kann, konnte nur aus dem Bleisalz durch Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff in ziemlicher Reinheit erhalten werden. Die wässrige Lösung der freien Säure wurde alsdann im Vacuum über Schwefelsäure langsam eingedunstet. Die Säure krystallisirt sodann in feinen weissen mikroskopischen Nadeln, welche sich an der Luft und dem Licht leicht bräunen und an feuchter Luft sofort wieder zerfliessen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure liegt bei 90° C.

Auch beim Eindampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad tritt Zersetzung ein, aber es wurde als Zersetzungsprodukt α-Naphtol erhalten und nicht ein Dinaphtyl- oder Naphtyl-aethyl-aether, wie ihn O. Volz [1]) aus der β-Naphtol-β-sulfonsäure erhalten hat.

Die Salze der α-Naphtolmonosulfonsäure von Schaeffer zeigen, sowohl in alkalischer, wie auch in alkoholischer Lösung eine ziemlich starke Fluorescens, die der neuen α-Naphtol-β-sulfonsäure nicht. Auch bildet die Schaeffer'sche Säure gern basische Salze, welche von der neuen Säure nicht erhalten werden konnten.

Auch die Salze, wenigstens das Bleisalz, scheinen langes Einkochen in sehr verdünnter Lösung nicht auszuhalten. Wurde nämlich das Sulfonirungsprodukt mit Bleiglätte neutralisirt und dann stark eingedampft, so war eine Ausscheidung eines braun gefärbten Körpers bemerkbar. Es zeigte sich bald, dass dieser ausgeschiedene Körper α-Naphtol war, welches auf Kosten der gebildeten neuen α-Naphtol-β-sulfonsäure entstanden war, und zwar hatte sich das Bleisalz der neuen Säure gänzlich in α-Naphtol und schwefelsaures Blei zersetzt, während sich das Bleisalz der Schaeffer'schen Säure noch unzersetzt vorfand.

---

[1]) Freiburg. Diss. 1884.

Es scheint mir dies eine Erklärung zu sein, weshalb man bisher immer nur die eine α-Naphtolmonosulfonsäure erhalten hat. Die neue Säure hatte, falls sie entstanden war, sich gleich nach ihrer Bildung wieder in α-Naphtol und Schwefelsäure zersetzt, und hieraus ist dann sofort die bekannte Schaeffer'sche α-Naphtolparasulfonsäure gebildet.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium.

Im hiesigen Universitätslaboratorium ist das Verhalten verschiedener Naphtol-Mono-Di- und Poly-sulfonsäuren bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bereits mehrfach untersucht, und aus den daraus entstehenden gechlorten Naphtalinen resp. Naphtolen die Stellung der Sulfongruppen nachgewiesen worden.

Die Produkte, welche bisher aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monosulfonsäuren hervorgingen, waren:

Säurechlorid: $C_{10}H_6\overset{OH}{SO_2.\ Cl}$

Monochlornaphtol: $C_{10}H_6\overset{OH}{Cl}$

Dichlornaphtalin: $C_{10}H_6\overset{Cl}{Cl.}$

Zugleich wurde bei den β-Naphtolsulfonsäuren das Entstehen einer Anzahl von ätherifizirten Körpern konstatirt. Es war also bei den bisherigen Arbeiten stets zuerst die Hydroxylgruppe des Sulfonrestes, dann die ganze Sulfongruppe und erst nach Entfernung dieser die Naphtol-Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt worden. Ich hatte daher zu erwarten, dass aus meinem monosulfon-

saurem Natrium ebenfalls zunächst das Sulfonchlorid, dann das entsprechende Monochlornaphtol und schliesslich das entsprechende Dichlornaphtalin gebildet werden würde. Wie sich jedoch gezeigt hat, liegen in diesem Fall die Verhältnisse nicht so einfach, sondern es ist evident ein Wasserstoffatom so leicht durch Chlor ersetzbar, dass es, noch ehe die Hydroxylgruppe des Naphtols durch Chlor ersetzt wird, substituirt wird.

Dieses ist eine sehr merkwürdige Thatsache, die übrigens nicht ganz ohne Analogie dasteht, sondern sofort an die merkwürdige Claus-Richter'sche[2]) Reaction erinnert.

Nachdem nämlich durch Ad. Claus und Schaare [1]) gezeigt worden ist, dass in den Säureamiden nur dann das Sauerstoffatom durch Chlor substituirt wird, wenn ein Wasserstoffatom vorhanden ist, welches befähigt ist mit dem eingetretenen Chlor als Salzsäure auszutreten; im andern Fall dagegen, dass z. B. auf Benzoyldiphenylamin Phosphorpentachlorid erst bei 150° C. einwirkt und zwar substituirend auf den Phenylwasserstoff, haben Ad. Claus und Richter[2]) bewiesen, wie auch dass Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenylnaphtylamin und Benzoydinaphtylamin schon in Chloroformlösung substituirend auf den Naphtylwasserstoff einwirkt. Ebenso, dass eine weitere Substitution von Wasserstoff durch Chlor im Naphtylrest nicht eintritt. Dieses Verhalten der Naphtylreste in tertiären Säureamiden dürfte dem der α-Naphtol-β-sulfonsäure sehr ähnlich sein.

Ich schloss mich in meiner Arbeit im Wesentlichen an die Arbeiten von Ad. Claus und H. Oehler [3]) und

---

[1]) Berl. Ber. 1882, 1285 und Freibg. Diss. 1882.
[2]) Berl. Ber. 1884, 1590 u. Freibg. Diss. 1883.
[3]) Berl. Ber. 1882, 312 u. Freibg. Diss. 1881.

O. Volz [1]) an. Das α-naphtol-β-sulfonsaure Natrium, welches längere Zeit bei 100° C. getrocknet war, wurde entweder in einer Reibschaale mit Phosphorpentachlorid innig verrieben, oder, da bei feuchter Atmosphäre so schon eine Einwirkung unter Zerfliessen der Masse stattfand, in einem Kolben mit Ansatzrohr durch heftiges Umschütteln mit Phosphorpentachlorid gemengt.

Hierbei tritt, wenn die Reaction durch die Feuchtigkeit der Luft eingeleitet wird, eine heftige Erwärmung und Salzsäureentwicklung ein, und sehr bald beginnt Phosphoroxychlorid aus dem Ansatzrohr zu destilliren. Nachdem durch Umschütteln eine innige Mischung eingetreten war, wurde der Kolben schnell in ein Oelbad gebracht und bei den verschiedenen Versuchen auf wechselnde Temperaturen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Aether mehrmals ausgeschüttelt: und dann mit Aether und Wasser zugleich behandelt. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von den organischen Substanzen getrennt. Nach dem nunmehrigen Abdunsten des Aethers blieb eine schmierige Masse zurück, aus der nur durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen fassbare Körper gewonnen werden konnten.

Später, als es mir nur um die mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile zu thun war, wurde das Ausschütteln mit Aether ganz unterlassen und die Reactionsmasse direkt mit Wasserdämpfen behandelt.

---

[1]) Freibg. Diss. 1884, noch nicht in den Berl. Ber. veröffentlicht.

Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium.

Es wurden je 100 g Natriumsalz mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid in einer Reibschale innig gemengt und in einen Kolben gefüllt, wobei jedoch sehr schnell gearbeitet werden muss, da schon in der Reibschale die Reaktion eintritt. Der Kolbeninhalt wurde hierauf im Oelbad etwa 3 Stunden auf 60—70° C. erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether oder Chloroform in der oben angegebenen Art behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers resp. Chloroforms blieb eine braune zähflüssige Masse zurück, die durch kein Krystallisationsmittel in eine andere Form gebracht werden konnte. Da man es allen Voraussetzungen nach mit dem Sulfonchlorid zu thun hatte, so suchte ich dasselbe durch Einwirkung von Ammoniak in das Sulfamid überzuführen, und leitete trocknes Ammoniakgas in eine Lösung des vermeintlichen Sulfonchlorids in Chloroform. Es entstand sehr schnell ein Niederschlag, der sich zum grössten Theil als Chlorammonium erwies, welches etwas organische Substanz mit niedergerissen hatte. Das Chloroform wurde nach nunmehriger Filtration abgedunstet, ein Theil auf dem Wasserbad, ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur, ein

Theil im Eisschrank: stets blieb jedoch wieder eine schmierige Masse zurück, welche sich ebenfalls nicht in eine handlichere Form überführen liess.

Ich schloss nun diese Masse mit Wasser bei 100° C. ein in der Hoffnung, so das Ammoniumsalz der Sulfonsäure zu erhalten, es trat jedoch nicht das Erwünschte ein, was mich darauf schliessen liess, dass der vorhandene Körper kein Sulfamid und auch der aus der Einwirkung mit Phosphorpentachlorid erhaltene Körper kein Sulfonchlorid sei.

Um nun zu untersuchen, ob man es hier mit einem Sulfonchlorid zu thun habe, wurde die ätherische Lösung durch Chlorcalcium entwässert und dann, nachdem der Aether langsam verdunstet war, eine abgewogene Menge des über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes mit Wasser und salpetersaurem Silber in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht; jedoch es trat, selbst nach zweitägigem Kochen, kein Niederschlag von Chlorsilber auf. Dagegen wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper in dem Kühler wahrgenommen, welcher sich bei näherer Untersuchung als ein Dichlornaphtol erwies. Es war also die Einwirkung von Phosphorpentachlorid weiter als in dem gewünschten Sinn verlaufen.

Der in Aether unlösliche Theil enthielt grössere Mengen von unverändertem naphtolsulfonsaurem Natrium.

Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium in Chloroformlösung.

Da bei der direkten Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül sulfonsaures Natrium sich schon Dichlornaphtol gebildet hatte, so hoffte ich durch ein Verdünnungsmittel, wozu ich Chloroform anwandte, zum Sulfonchlorid zu gelangen.

Zu diesem Versuch brachte ich 50 g Natriumsalz in einen Kolben, goss etwa die dreifache Menge Chloroform und 40 g, also etwas weniger als die berechnete Menge, Phosphorpentachlorid hinzu. Es trat sogleich eine Reaktion und eine Temperaturerhöhung auf 50° C. ein. Die Temperatur wurde dann etwa 4 Stunden auf 50° C. erhalten. Nach beendeter Reaktion wurde die Chloroformlösung abfiltrirt. Der Rückstand enthielt noch ungefähr 25 g unverändertes naphtolsulfonsaures Natrium. Das Chloroform, welches, da das Natriumsalz in demselben unlöslich ist, nur Phosphoroxychlorid, Sulfurylchlorid, Sulfonchlorid und etwa gebildetes Dichlornaphtol enthalten konnte, wurde nun langsam verdunstet, und die dabei zurückgebliebene braune krystallinische Masse mit Aether und Wasser behandelt. Die ätherische Lösung hinterliess nun nach dem Verdunsten des Aethers schöne

Krystalle, aus welchen durch directe Sublimation sowohl, wie auch durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen reines Dichlornaphtol gewonnen werden konnte.

Um zu untersuchen, ob etwa gebildetes Sulfonchlorid sich vielleicht schon beim Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser zersetzt habe, wurde die wässrige Lösung mit Barythydrat gekocht und heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystalilsirte nach dem Erkalten ein Baryumsalz aus, welches sich, nach mehrfachem Umkrystallisiren, durch die Analyse als reines sulfonsaures Baryum erwies. Es musste sich daher Sulfonchlorid gebildet haben, welches schon durch kaltes Wasser in Sulfonsäure und Salzsäure zersetzt wird.

Es geht also aus diesem Versuch hervor, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das α-naphtolsulfonsaure Natrium zunächst zwar Sulfonchlorid bildet, ehe jedoch die ganze Menge in solches umgewandelt ist, die Chlorirung derart weiter geht, dass ein, wie weiter unten bewiesen werden wird, benachbartes Wasserstoffatom durch Chlor substituirt wird. Ein reines Sulfonchlorid kann unter keinen Umständen erhalten werden.

Einwirkung von 3 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül α-Naphtol-β-sulfonsaures Natrium.

Bei der Einwirkung von 3 Molekülen habe ich zumeist grössere Mengen (200—500 g) Natriumsalz in einen Kolben gegeben und nach Zugabe der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid durch Schütteln gemengt, hierbei tritt unter starker Erwärmung heftige Salzsäure- und Phosphoroxychlorid-entwicklung ein. Das Gemenge habe ich nun möglichst schnell bei den ersten Versuchen auf 160—180° C. erhitzt und einen Tag lang auf dieser Temperatur erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass bei dieser Temperatur eine bedeutende Verharzung eintritt, während man bei einer Temperatur von 120—140° C. eine beträchtlich bessere Ausbeute an Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin erhält. Nach dem Erkalten des Reactionsproduktes schüttelte ich mit Aether aus, und trieb nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser und dem Verdunsten des Aethers den gebliebenen Rückstand mit Wasserdämpfen über. Später, als es mir nur um die Gewinnung von Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin zu thun war, schüttelte ich nicht erst mit Aether aus, sondern trieb aus dem Reactionsprodukt direkt mit Wasserdämpfen über.

Beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen geht zu-

nächst eine Spur eines gelben Oels mit Trichlornaphtalin vermischt, dann fast reines Trichlornaphtalin und zuletzt Chlornaphtol in weissen Flocken über.

Wenn mit Wasserdämpfen Nichts mehr übergeht, bleibt eine harte braune Masse zurück, welche sich beim Kochen mit Natronlauge zu einem grossen Theil löst. Aus der Lösung kann durch Säuren wieder etwas ausgefällt werden. Filtrirt man nun ab, so kann man in dem Filtrat Schwefelsäure nachweisen, während aus dem Rückstand mit Wasserdämpfen Dichlornaphtol übergetrieben werden kann. Hieraus glaube ich schliessen zu können, dass in dem harzigen Rückstand ein Schwefelsäureäther, vielleicht:

$$O_2\overset{IV}{S}<\begin{matrix}OC_{10}H_5Cl_2\\OC_{10}H_5Cl_2\end{matrix} \text{ oder } \overset{II}{S}<\begin{matrix}O-O-C_{10}H_5Cl_2\\O-O-C_{10}H_5Cl_2\end{matrix}$$

enthalten ist, welcher durch Kochen mit Natronlauge sich in Dichlornaphtol und schwefelsaures Natron zerlegt.

Ich habe nun verschiedentlich versucht, diesen Körper aus der harzigen Masse zu isoliren, es ist mir jedoch nicht gelungen.

Dichlornaphtol.

Die besten Ausbeuten an Dichlornaphtol wurden bei der Einwirkung von 2 oder 3 Molekülen Phosphorpentachlorid beim Erhitzen auf 100 bis höchstens 120° C. erhalten. Die ersten Ausbeuten aus den Versuchen, welche bei einer Temperatur von 160—180° C. ausgeführt wurden, betrugen etwa 2 g Dichlornaphtol von 100 g Natriumsalz, während die besten bei 120° C. etwa 6 g Dichlornaphtol auf 100 g Salz betrugen, und zwar wurde die Bemerkung gemacht, dass es nicht vortheilhaft ist, zu grosse Mengen bei einer Operation in Angriff zu nehmen.

Um das Dichlornaphtol und das Trichlornaphtalin gänzlich zu trennen, wurde das Dichlornaphtol in das Natriumsalz übergeführt, welches in Wasser löslich ist, und so von dem in Wasser unlöslichen Trichlornaphtalin leicht getrennt werden kann. Nachdem nun aus dem Filtrat durch Ausfällen mit Salzsäure das Dichlornaphtol wieder abgeschieden war, unterwarf ich dasselbe der Sublimation. Hierbei sublimirt zunächst reines Dichlornaphtol in schönen weissen Nadeln, sehr bald jedoch sublimiren unter Wasserabscheidung gelbe Tröpfchen, welche nach dem Erkalten erstarren, und zuletzt setzt sich ein grünes Oel an die Ränder des Uhrglases an. Die gelbe Substanz löst sich übrigens auch leicht in Natronlauge auf, und erwies sich als ein, durch geringe Mengen eines andern Körpers verunreinigtes Dichlornaphtol.

Der Schmelzpunkt des reinen Dichlornaphtols liegt bei 101° C. uncorr.; es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, in geringen Mengen in kaltem und etwas mehr in heissem Wasser. Schon durch Kochen mit Sodalösung, ebenso bei längerem Stehen mit derselben, wird es in das leicht lösliche Natriumsalz übergeführt. Mit Barythydratlösung gekocht, löst es sich unter Bildung des leicht löslichen Baryumsalzes.

Den früheren Arbeiten über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monosulfonsäuren nach, hätte man auch hier ein Monochlornaphtol erwarten müssen, es wird jedoch aus den folgenden Analysen hervorgehen, dass in unserm Fall bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, ehe die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird, eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattgefunden hat.

I. 0,0546 g Substanz gaben 0,112 g CO_2, entsprechend 0,0305 g C; 0,0150 g H_2O, entsprechend 0,0016 g H.

II. 0,0726 g Substanz gaben 0,0915 g AgCl, entsprechend 0,0226 g Cl.

III. 0,0738 g Substanz gaben 0,0984 g AgCl, entsprechend 0,0243 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_6ClOH$:	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2OH$:
67,22% C	56,33% C
3,92 „ H	2,81 „ H
19,84 „ Cl	33,33 „ Cl.

Gefunden:

55,91% C
3,05 „ H
31,18 „ Cl. 32,98% Cl.

Trichlornaphtalin.

An Trichlornaphtalin wurde die beste Ausbeute bei Einwirkung von 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül naphtolsulfonsaures Natrium und bei einer Temperatur von 120° bis höchstens 140° C. erhalten.

Das Trichlornaphtalin, welches durch Kochen mit Natronlauge von Dichlornaphtol gänzlich gereinigt war, habe ich, da ich es durch Krystallisationsmittel nicht rein erhalten konnte, destillirt: den Siedepunkt konnte ich jedoch nicht bestimmen, da derselbe über 360° C. liegt. Das Destillat habe ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Trichlornaphtalins liegt bei 90° C. Auch durch Sublimation versuchte ich dasselbe zu reinigen, erhielt jedoch, da der übergestellte Trichter sich leicht über die Schmelztemperatur des Trichlornaphtalins erwärmt, stets nur Tröpfchen, die dann nach dem Erkalten zu einer wenig schönen Masse erstarren. Erst als ich um den übergestellten Trichter ein dünnes Blei-

rohr wand, durch welches ich kaltes Wasser leitete, erhielt ich das Trichlornaphtalin in schönen weissen Nadeln sublimirt, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 90° C. zeigten.

Das Trichlornaphtalin löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Alkohol und Eisessig dienen am besten zum Umkrystallisiren, auch kann es durch Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen ausgefällt werden.

Versetzte ich die beim ersten Umkrystallisiren des Trichlornaphtalins erhaltene Mutterlauge mit Wasser, so fiel ein gelbes Oel aus, das noch viel Trichlornaphtalin enthielt, wegen seiner geringen Menge jedoch nicht weiter untersucht werden konnte.

Die ersten Chlorbestimmungen des eben beschriebenen gechlorten Naphtalins die nach Carius mit Salpetersäure ausgeführt wurden, liessen auf ein Dichlornaphtalin schliessen, während die Verbrennungen und der Schmelzpunkt, welcher mit dem eines bekannten Trichlornaphtalins zusammenfällt, auf ein Trichlornaphtalin hinwiesen.

Es wurde deshalb später noch eine Chlorbestimmung mit Natronkalk ausgeführt.

Chlorbestimmung nach Carius:

I. 0,0882 g Substanz gaben 0,1309 g AgCl, entsprechend 0,0323 g Cl.

II. 0,1095 g Substanz gaben 0,1636 g AgCl, entsprechend 0,04045 g Cl.

Verbrennung:

I. 0,0683 g Substanz gaben 0,1305 g CO_2, entsprechend 0,35591 g C; 0,0210 g H_2O, entsprechend 0,0023 g H.

II. 0,1127 g Substanz gaben 0,2140 g CO_2, entsprechend 0,0583 g C; ferner 0,025 g H_2O, entsprechend 0,0027 g H.

Chlorbestimmung mit Natronkalk:

III. 0,1030 g Substanz gaben 0,1928 g AgCl entsprechend 0,0476 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2$:	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3$:
60,91% C	51,83% C
3,04 „ H	2,16 „ H
36,04 „ Cl	46,00 „ Cl

Gefunden:

I.	II.	III.
52,11% C	—	51,78% C
3,21 „ H	—	2,41 „ H
36,71% Cl.	36,94% Cl.	46,30% Cl.

Daraus, dass bei den Chlorbestimmungen mit Salpetersäure eine nur etwa für 2 Atome Chlor stimmende Zahl gefunden wurde, ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass 1 Atom Chlor bedeutend fester am Naphtalinkern gebunden ist, als die beiden andern Atome.

Einwirkung von 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium in Chloroformlösung.

Es schien mir interessant, zu prüfen, ob die Hydroxylgruppe des Naphtols so beständig sei, dass sie bei Einwirkung von mehr Phosphorpentachlorid in Chloroform nicht durch Chlor ersetzt würde. Zu diesem Zweck wurden 50 g Natriumsalz in einen Kolben gebracht und mit Chloroform übergossen, sodann nach Zugabe von 170 g Phosphorpentachlorid der Kolben mit aufgesetztem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt und zwar 7 Stunden lang. Es trat sehr schnell lebhafte Salzsäureentwicklung auf, welche nach Verlauf von 7 Stunden nicht mehr wahrzunehmen war. Es wurde nun zu dem Reactionsprodukt allmählich Wasser hinzugefügt, wobei eine stürmische Salzsäureentwicklung und eine solche Erwärmung stattfand, dass fast alles Chloroform wegdestillirte. Nachdem alles Chloroform durch Erwärmen abdestillirt war, wurde aus der Reaktionsmasse mit Wasserdämpfen übergetrieben, und zwar wurde jetzt nicht das gelbe Oel wahrgenommen, welches bei der direkten Einwirkung von 3 oder 4 Mol. Phosphorpentachlorid erhalten war und ebenso waren nur Spuren von Trichlornaphtalin gebildet worden, dagegen wurde Dichlornaphtol schon beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen in ziemlicher Reinheit erhalten.

O. Volz [1]) hat aus seinem Chlornaphtol und Dichlornaphtalin durch Schmelzen mit Soda und Salpeter einen in schönen gelben Nadeln sublimirenden Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2$ erhalten. Einen ähnlichen Körper erhielt O. Volz aus dem von Claus und Zimmermann [2]) dargestellten εDichlornaphtalin.

Es war nun interessant zu sehen, ob die α-Derivate sich ebenso verhalten. Ich erhitzte daher sowohl das von Oehler [3]) erhaltene Dichlornaphtalin, als das von mir dargestellte Trichlornaphtalin mit Soda und Salpeter: es sublimirte jedoch in beiden Fällen das unveränderte Chlornaphtalin aus dem Gemisch. Ich glaubte, dass die Sublimationstemperatur niedriger läge, als die Temperatur, bei welcher die Oxydation zu dem oben erwähnten Körper eintrete. Ich brachte daher ein Gemisch von Soda, Salpeter und Trichlornaphtalin in ein auf einer Seite zugeschmolzenes Rohr und legte noch ein Gemenge von Soda und Salpeter vor, welches ich erst zur Rothgluth erhitzte, ehe ich das Trichlornaphtalin zur Sublimation brachte, jedoch auch so sublimirte dasselbe über das glühende Gemenge, ohne sich zu verändern.

Es blieb mir nun nur noch übrig, das Natriumsalz

---

[1]) Freibg. Diss. 1884.
[2]) Berl. Ber. 1881. 1477.
[3]) Berl. Ber. 1882. 312.

des Dichlornaphtols mit Soda und Salpeter zu erhitzen, aber auch damit wurde das gewünschte Resultat nicht erhalten. Ich glaube hieraus schliessen zu können, dass die Naphtolderivate, in denen ein in α-Stellung befindliches Wasserstoffatom substituirt ist, von der Bildung eines solchen Körpers ausgeschlossen sind.

Oxydation des Dichlornaphtols mit Salpetersäure.

Schon viele frühere Versuche haben gezeigt, dass gechlorte Naphtaline resp. Naphtole, wenn man sie mit Salpetersäure von mässiger Concentration im geschlossenen Rohr längere Zeit auf ungefähr 200° C. erwärmt, der einen Hälfte ihres Kernes verlustig gehen und zu Phtalsäuren, in denen je nach der Constitution des betreffenden Chlornaphtalins resp. Naphtols noch Chlor enthalten ist, oder nicht, oxydirt werden.

Durch die Oxydation des Dichlornaphtol's liess sich auch die Entscheidung erwarten, ob die Hydroxylgruppe und die beiden Chloratome in demselben Kern gebunden, oder ob, resp. wie sie auf die beiden Kerne vertheilt sind. Sind sie in demselben Kern, so muss bei der Oxydation entweder Phtalsäure oder eine Oxydichlorphtalsäure, sind sie in verschiedenen Kernen, so kann eine Chlorphtalsäure, eine Dichlorphtalsäure, eine Oxyphtalsäure oder endlich eine Oxychlorphtalsäure entstehen. Ich schloss nun Dichlornaphtol mit Salpetersäure von 1,15 sp. Gew. in Röhren ein und erwärmte dieselben 6 Stunden lang auf 200—205° C. Schon in der Kälte beginnt eine Einwirkung, indem das Dichlornaphtol zu einem braunen Harz zusammenschmilzt, und nach dem Erwärmen ist in den Röhren eine wasserhelle Flüssigkeit. Nachdem dieselbe mit Aether ausgeschüttelt war, hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein Rückstand von

chlorfreien Krystallen, die zunächst einen Schmelzpunkt von 184° C. ergaben, sonst aber in ihren Eigenschaften mit Orthophtalsäure grosse Uebereinstimmung zeigten, während sich Chlor in der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösung nachweisen liess. Ich unterwarf diese Krystalle der Sublimation und erhielt als Sublimat schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 120° C., welche nach mehrmaliger Sublimation den Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrits 128° C. hatten.

Eine Analyse dieses Präparates ergab:

0,1096 g Substanz gaben 0,2592 g CO_2, entsprechend 0,07069 g C, und 0,0244 g H_2O, entsprechend 0,0027 g H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$:	Gefunden:
64,86% C	64,50% C
2,70 „ H	2,47 „ H.

Es müssen also Hydroxylgruppe und beide Chloratome in demselben Kern sein, und folglich muss auch die Sulfonsäure Hydroxylgruppe und Sulfongruppe in demselben Kern enthalten. Oehler[1]) giebt an, dass er nach kurzem Aufkochen seines Chlornaphtols mit concentrirter Salpetersäure und sofortigem Eingiessen der Lösung in Wasser einen gelben Niederschlag von Naphtochinon erhalten habe. Ich hoffte nun, auch auf diese Weise die Stellung der Hydroxylgruppe zu den beiden Chloratomen nachweisen zu können, erhielt auch beim Eingiessen der mit Salpetersäure behandelten Lösung einen gelben Niederschlag, der sich jedoch als nur wenig verunreinigtes Dichlornaphtol erwies.

Da es jedoch schon nach den Resultaten der Oxy-

[1]) Freibg. Diss. 1881.

dation mit Salpetersäure zu Phtalsäure, keinem Zweifel unterliegt, dass auch meine Naphtolsulfonsäure beide Substituenten in demselben Kern enthält, und da die Verschiedenheit derselben von der αNaphtol-αSulfonsäure Oehler's ebenso unzweifelhaft ist, so bleibt für die Sulfongruppe in der von mir untersuchten Säure nur eine β-Stellung als möglich über, und die von uns gewählte Bezeichnung αNaphtal-β-Sulfonsäure involvirt demnach auch in dem β Zeichen eine Stellungsangabe.

Vorläufige Untersuchungen lassen mich vermuthen, dass auch die leicht löslichen, aus den beim Sulfoniren in Eisessiglösung gebildeten Sulfonsäuren erhaltenen Salze nicht der von Schäffer dargestellten und von Ad. Claus und Oehler bearbeiteten α-Naphtol-α-Sulfonsäure angehören, da mit Phosphorpentachlorid ein gechlortes Naphtol von anscheinend anderem Schmelzpunkt und andern Eigenschaften daraus erhalten wurde. Die näheren Untersuchungen darüber, ob hier wirklich eine dritte α-Naphtolmonosulfonsäure vorliegt, werden im Freiburger Universitätslaboratorium fortgesetzt.

Oxydation des Trichlornaphtalin's und des Dichlornaphtol's mit Chromsäure.

Da ich bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht zu dem gewünschten Ziel gelangt war, so lag es nah, auch die Chromsäure als Oxydationsmittel zu benutzen. Ich verfuhr hierbei zunächst genau, wie O. Volz [1]) bei der Oxydation seines Dichlornaphtalins mit Chromsäure, indem ich das Trichlornaphtalin in Eisessig löste, und dieser Lösung die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, zusetzte. Da nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur die Lösung noch nicht grün gefärbt war, so erhitzte ich kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei sehr bald die Oxydation eintrat. Nach nunmehrigem Eingiessen in Wasser schied sich sowohl unverändertes Trichlornaphtalin wie auch das neu entstandene Reaktionsprodukt aus. Durch Kochen mit Natronlauge entstand aus demselben eine die rothe, den Oxychinonsalzen so charakteristische, Färbung zeigende Lösung, aus welcher auf Zusatz von Säure ein gelber Niederschlag erhalten wurde. Da man jedoch so nicht zu einem reinen Produkt gelangen konnte, versuchte ich ein Anilid darzustellen, welches ich auf dieselbe Weise rein zu erhalten hoffte, wie es O. Volz gelang.

Zu diesem Zwecke kochte ich das aus der Oxydation hervorgegangene Rohprodukt mit der berech-

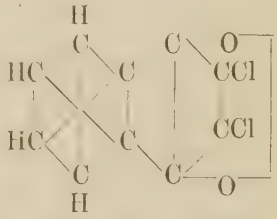
[1]) Freibg. Diss. 1884.

neten Menge Anilin in alkoholischer Lösung einen halben Tag in einem Kolben mit Rückflusskühler. Allein beim Erkalten krystallisirte kein einheitliches, reines Product heraus, sondern es zeigte sich bald, dass das gebildete Anilid fast dieselben Lösungsverhältnisse besitzt, wie das ihm noch beigemengte unveränderte Trichlornaphtalin. Nur durch Sublimation liess sich dasselbe etwas entfernen, es verkohlte jedoch hierbei der grösste Theil von dem zurückbleibenden Anilid, so dass ich es vorzog auf eine andere Weise das Chinon darzustellen. Das Anilid, welches mit Alkohol aus diesem Rückstand ausgezogen und mit Wasser aus der Lösung wieder ausgefällt wurde, zeigte den Schmelzpunkt 120° C., welcher wohl durch das noch anhaftende Trichlornaphtalin so herabgedrückt sein dürfte.

Ich verwandte nun das Dichlornaphtol zur Oxydation mit Chromsäure, da ich hoffte, dass dasselbe sich vermöge seiner sauren Eigenschaften leichter von einem etwa gebildeten Chlornaphtochinon trennen lassen würde. Bei der Oxydation verfuhr ich genau so, wie bei der des Trichlornaphtalins. Das Oxydationsprodukt goss ich in Wasser und trug von dem hierauf ausfallenden gelblichen Niederschlag eine Probe in Sodalösung ein. Die Lösung begann sich dann schon etwas roth zu färben und beim Kochen eines Theils derselben löste sich alles mit rother Farbe, offenbar zu einem Chloroxynaphtochinonsalz auf.

Der übrige Theil des Oxydationsproduktes, wurde ohne zu erwärmen, abfiltrirt, und der Rückstand sodann aus Alkohol, worin er sich beim Erwärmen leicht löste, umkrystallisirt. Die so erhaltenen, wenig gut ausgebildeten Krystalle hatten zunächst den Schmelzpunkt 152° C. Da das Produkt noch wenig erfreulich aussah, so unterwarf ich es der Sublimation und erhielt nun schöne lange gelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 180° C. zeigten, was darauf hinweist, dass man es

wirklich mit dem αDichlornaphtochinon von folgender Constitution zu thun hat:



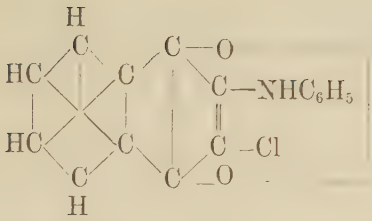
Eine Analyse ergab denn auch die folgenden gutstimmenden Zahlen:

0,0600 g Substanz gaben 0,0752 g AgCl, entsprechend 0,0186 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_4O_2Cl_2$:	Gefunden:
31,27% Cl	31,00% Cl.

Chlornaphtochinonanilid.

Löst man das nach der vorstehenden Beschreibung erhaltene Dichlornaphtochinon in Alkohol und setzt Anilin hinzu, so beginnt schon in der Kälte die Lösung sich roth zu färben; durch Kochen wird dieselbe dunkelroth, und schon in der Wärme scheiden sich schöne rothe Nadeln des gebildeten Naphtochinonanilids aus. Dasselbe hat den Schmelzpunkt 202° C., löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Von Zinnchlorürlösung wird das Anilid unter Entfärben gelöst: In Alkalien löst es sich mit violettrother Farbe. Dem Schmelzpunkt und allen sonstigen Eigenschaften nach dürfte diesem Chlornaphtochinonanilid folgende Constitution zukommen:



Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1240 g Substanz gaben 0,062 g AgCl, entsprechend 0,0153 g Cl.

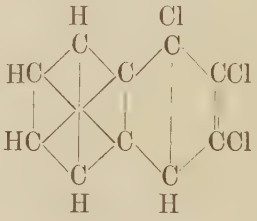
Berechnet für $C_{10}H_4O_2ClNHC_6H_5$:	Gefunden:
12,52% Cl	12,36% Cl.

Chloroxynaphtochinon.

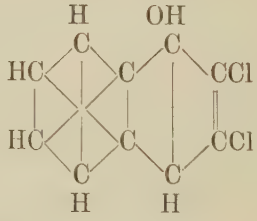
Wie bekannt, ist ein Chloratom in dem Dichlornaphtochinon sehr beweglich und lässt sich leicht durch eine Hydroxylgruppe ersetzen. Ich hoffte daher durch Behandeln meines Dichlorchinon's mit Natronlauge zu dem bei 215° C. schmelzenden Chloroxynaphtochinon zu gelangen. Zu diesem Zweck behandelte ich sowohl das Dichlornaphtochinon, wie auch das Chlornaphtochinonanilid mit verdünnter Natronlauge, sehr schnell trat eine starke Rothfärbung ein und die ganze Masse löste sich. Nach dem Abfiltriren wurden aus den Lösungen durch Säure braungelbe Flocken gefällt, welche, zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Der so gereinigte Körper hatte ein noch wenig schönes Aussehen und zeigte zuerst den Schmelzpunkt 140° C. Derselbe wurde nun der Sublimation unter-

worfen: Er sublimirte in kleinen, braungelben verfilzten Nädelchen, welche nun schon den Schmelzpunkt 208° C. hatten und dann durch wiederholtes Sublimiren gereinigt wurden.

Es kann nach meiner Ansicht diesen Resultaten der Oxydation mit Chromsäure gegenüber keinem Zweifel unterliegen, dass die beiden Chloratome des Dichlornaphtols sich in den beiden β-Stellungen neben der Hydroxylgruppe befinden, und dass also für das von mir erhaltene Trichlorid keine andere als die folgende Struktur angenommen werden kann:



In gleicher Weise für mein Dichlornaphtol unzweifelhaft die Formel:



Nicht so bestimmt sind die Schlussfolgerungen für die Sulfonsäure, da man nicht nachweisen kann, welches von den beiden, in β-Stellung befindlichen Chloratomen für die Sulfongruppe eingetreten ist, also auch nicht, ob die Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in Ortho- oder Meta-Stellung steht.

Einwirkung von Brom auf α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium.

Schon früher haben Limpricht[1]) und andere die Einwirkung von Brom auf Sulfonsäuren studirt, jedoch nur um gebromte Sulfonsäuren zu erhalten. Nebenprodukte, welche wohl Körper waren, in denen die Sulfongruppe durch Brom ersetzt war, haben dieselben nicht weiter untersucht. Erst später hat Kelbe[2]) die Einwirkung von Brom auf Sulfonsäuren genauer studirt. Derselbe erhielt aus einer α-Meta-isocymolsulfonsäure ein Bromcymol, neben einer gebromten Cymolsulfonsäure. Da nun die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf mein sulfonsaures Natrium in so auffallender Weise erfolgte, so schien es mir nicht uninteressant, zu erfahren, wie sich das sulfonsaure Natrium zu andern Halogenen verhielt: Ob z. B. Brom substituirend auf die Sulfongruppe einwirke, und dann die gebildete Bromwasserstoffsäure auf die Hydroxylgruppe einwirke, oder ob auch zuerst wieder ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt würde. Ich wandte daher die von Kelbe angegebene Reaktion an, schloss je 10 g α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium mit einem Ueberschuss von Brom in Röhren

---

[1]) Jahresber. f. Chemie 1876, 650. Ann. Chem. 181, 209 u. 191, 175–253.

[2]) Ann. Chem. 210, 50.

ein und erwärmte dieselben während einiger Stunden auf 100° C.

Nach dem Oeffnen fand sich eine reichliche Menge von Bromwasserstoff in den Röhren. Der Röhreninhalt wurde nun mit Aether und Wasser ausgeschüttelt. Nach nochmaligem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser, wurde der Aether verdunstet; der Rückstand sodann in Natronlauge gelöst, abfiltrirt und im Filtrat durch Säure wieder gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht und dann, da sich aus der erkalteten alkoholischen Lösung Nichts ausschied, durch Zusatz von Wasser ein Niederschlag von gebromtem Naphtol bewirkt.

Das Bromnaphtol sublimirt unter Zersetzung des grössten Theils in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° C. Es wurde auch versucht in Eisessiglösung am Rückflusskühler Brom einwirken zu lassen; hierbei scheinen jedoch nur Bromsulfonsäuren zu entstehen, welche nicht weiter untersucht wurden, da sie sehr schwer in eine handliche Form überzuführen zu sein scheinen.

Eine Analyse des Bromnaphtols ergab:

0,114 g Substanz gaben 0,0951 g AgBr, entsprechend 0,04047 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{Br}{}}$:	Gefunden:
35,87% Br	35,50% Br.

Zum Schluss sei mir gestattet die Resultate der vorstehenden Arbeit noch einmal zusammenzustellen:

I. Die α-Naphtol-β-sulfonsäure ist sehr unbeständig und bildet keine basischen Salze.

II. Durch Schmelzen mit Alkalien kann die Sulfongruppe nicht glatt durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden.

III. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz zeigt sich ein Wasserstoffatom neben der Sulfongruppe als sehr leicht substituirbar, während durch Brom dasselbe nicht so leicht substituirt wird.
Das Sulfonchlorid kann rein nicht erhalten werden.

IV. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird aus dem Dichlornaphtol Phtalsäure erhalten.

V. Bei der partiellen Oxydation des Dichlornaphtols mit Chromsäure wird αDichlornaphtochinon erhalten. Beide Chloratome befinden sich also in β-Stellung, es ist folglich auch die Sulfongruppe bei der Sulfonirung des αNaphtols in βStellung getreten, es kann jedoch nicht bewiesen werden, ob sie zur Hydroxylgruppe in Ortho- oder in Meta-stellung steht.

Die ersten in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden, wie angegeben, im technologischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Wichelhaus ausgeführt.

Der zweite Theil wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Adolf Claus im Freiburger Universitätslaboratorium angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. H. Wichelhaus und Herrn Professor Dr. C. Willgerodt meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für den freundlichen Rath und die Unterstützung, welche mir dieselben bei meinen Arbeiten jederzeit zu Theil werden liessen.

Freiburg i. Br., im März 1885.

Max Knyrim.